

AD A 073279

NON CLASSÉ

UNLIMITED
DISTRIBUTION
ILLIMITÉE

CRDV RAPPORT 4149/79
DOSSIER: 3621B-003
JUILLET 1979

3

COMPOSITIONS FUMIGÈNES EN FEUILLES
"Sheets of Smoke Composition"

G. Couture

A. Roy

DDC
RECEIVED
AUG 29 1979
RECEIVED
C

DDC FILE COPY

Centre de Recherches pour la Défense
Defence Research Establishment
Valcartier, Québec

BUREAU - RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
MINISTRE DE LA DEFENSE NATIONALE
CANADA

ALL INFORMATION CONTAINED
HEREIN IS UNCLASSIFIED
DATE 11/11/01 BY 1045

RESEARCH AND DEVELOPMENT BRANCH
DEPARTMENT OF NATIONAL DEFENCE
CANADA

UNCLAS

79 08 27 104

CRDV R-4149/79
DOSSIER: 3621B-003

NON CLASSIFIE

(14) DREV-R-4149/79
FILE: 3621B-003

(6) COMPOSITIONS FUMIGENES EN FEUILLES

(SHEETS OF SMOKE COMPOSITION),
par

(13) G./Couture et A./Roy

(11) 5.11.77

12/1p.

CENTRE DE RECHERCHES POUR LA DEFENSE

DEFENCE RESEARCH ESTABLISHMENT

VALCARTIER

Tel: (418) 844-4271

Québec, Canada

July/juillet 1979

UNCLASSIFIED

404 145

46

NON CLASSIFIE

i

RESUME

On a mis au point une composition pyrotechnique sous forme de feuilles flexibles et minces. Cette composition, de type composite à base de liant polymérique et produisant une fumée blanche, offre l'avantage d'être auto-adhésive lorsqu'elle n'est que partiellement vulcanisée, tout en demeurant flexible après vulcanisation complète. On décrit quelques formulations, leur mise en oeuvre, les propriétés mécaniques des feuilles de même que leur comportement au vieillissement. (NC)

ABSTRACT

Thin flexible sheets of pyrotechnic composition have been developed. The polymer-based composite formulation produces a white smoke, is self-adhesive when partly cured and remains flexible when completely cured. Formulations, their processing, the mechanical properties and behavior on aging are discussed. (U)

DREV R-4149/79 (UNCLASSIFIED)

Research and Development Branch, DND, Canada.
DREV, P.O. Box 880, Courcellette, Que. G0A 1R0

"Sheets of Smoke Composition"
by G. Couture and A. Roy

Thin flexible sheets of pyrotechnic composition have been developed. The polymer-based composite formulation produces a white smoke, is self-adhesive when partly cured and remains flexible when completely cured. Formulations, their processing, the mechanical properties and behavior on aging are discussed. (U)

Accession For	
NTIS G.A.I.	<input checked="checked" type="checkbox"/>
DBS TAB	<input type="checkbox"/>
Unannounced	<input type="checkbox"/>
Justification	
By	
Distribution/	
Availability Codes	
Dist	Mail and/or special
A	

NON CLASSIFIE

ii

TABLE DES MATIERES

RESUME/ABSTRACT	i
1.0 INTRODUCTION	1
2.0 FORMULATIONS	2
2.1 Ingrédients	2
2.2 Concentration d'isocyanate	2
2.3 Influence du liant sur la mise en oeuvre	3
3.0 PROCEDE DE MISE EN OEUVRE	5
3.1 Malaxage, coulée et précuisson	5
3.2 Mise en feuilles	5
3.3 Utilisation des feuilles	8
4.0 PROPRIETES MECANIQUES	10
5.0 MISE EN FEUILLES DE COMPOSITIONS DE COULEUR	11
6.0 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	12
7.0 REMERCIEMENTS	12
8.0 REFERENCES	13
TABLEAU I	
FIGURES 1 à 3	

1.0 INTRODUCTION

Les compositions fumigènes et, en particulier, celles produisant des écrans de fumée blanche, doivent posséder certaines caractéristiques dont une des principales est la rapidité de fonctionnement. Il s'agit de produire un volume maximum de fumée dans un délai minimum. Puisque de façon générale on est assez limité sur la vitesse de combustion de ces compositions, il faut réaliser des modèles de charge et des dispositifs offrant une très grande surface de combustion et un temps de fonctionnement court de façon à optimiser le volume et la densité du nuage de fumée. Un moyen simple consiste à enrouler une mince feuille de composition tout en espaçant chaque couche avec un matériau quelconque; on obtient ainsi une grande surface de combustion et le temps de fonctionnement dépend de l'épaisseur de la feuille.

La flexibilité des composites à base de liant au polybutadiène nous a donc incités à appliquer à ces compositions une méthode de fabrication mise au point au CRDV. Il s'agit de la mise en feuilles par laminage qui est utilisée pour la fabrication d'isolants thermiques pour moteurs-fusées. (réf. 1). Dans ce rapport, nous discutons de la mise au point d'une composition fumigène composite à base de liant élastomérique et d'un procédé de mise en feuilles de cette composition par laminage. Nous traitons également des différentes caractéristiques de ces feuilles flexibles, auto-adhésives et stables qui peuvent être produites en différentes épaisseurs.

Ce travail a été effectué au CRDV entre juin 1975 et novembre 1976, dans le cadre du NCP 21B03 "Castable Pyrotechnics".

On a préparé des mélanges où on a éliminé, à tour de rôle, un des ingrédients solides et, pour chaque mélange ainsi amputé, on a varié le rapport NCO/OH de 1.0 à 2.0. On a suivi la cuisson de ces mélanges en mesurant la dureté à chaque jour avec un appareil "Shore A". La fig. 1 illustre les résultats, soit la variation de dureté selon le rapport NCO/OH, pour les différents mélanges après 7 jours de cuisson à 60°C. On constate que le mélange complet, c'est-à-dire celui qui contient tous les ingrédients, n'atteint le maximum de dureté qu'avec un rapport de 1.8 alors que ce rapport est de 1.2 pour le liant seul et de 1.4 pour le mélange sans ZnO. On a utilisé un excès d'isocyanate en raison de la présence de l'oxyde de zinc qui en consomme en forte quantité; on retrouve donc un rapport de 1.8 dans la formulation du liant choisi pour la mise en oeuvre des compositions.

2.3 Influence du liant sur la mise en oeuvre

On a préféré, pour des raisons pratiques, un excès d'isocyanate à toute autre solution, l'usage d'un catalyseur de réaction par exemple. En effet le DDI a une viscosité beaucoup plus basse que le R-45M et son effet sur la viscosité finale des mélanges n'est pas à négliger. Dans la préparation de mélanges composites, la viscosité est influencée entre autres par celle du liant et par la granulométrie de la phase solide. Un mélange optimisé de solides contient environ 65% en volume de grosses particules et 35% de fines; or, dans le cas présent on a un mélange saturé de fines (la concentration de grosses particules, perchlorate d'ammonium de 200 μ m, varie de 30 à 50% en volume). Puisque dans le cadre de cette étude on ne pouvait pas envisager d'utiliser une granulométrie différente, la viscosité du liant et ce qui peut l'affecter prennent une grande importance. De même, la présence de plastifiant dans le liant, un autre moyen de réduire la viscosité, n'était pas souhaitable car il réduit quelque peu la force du liant; afin de faciliter la mise en feuilles, on doit avoir un produit qui est le plus fort possible sans être trop élastique.

NON CLASSIFIE

4

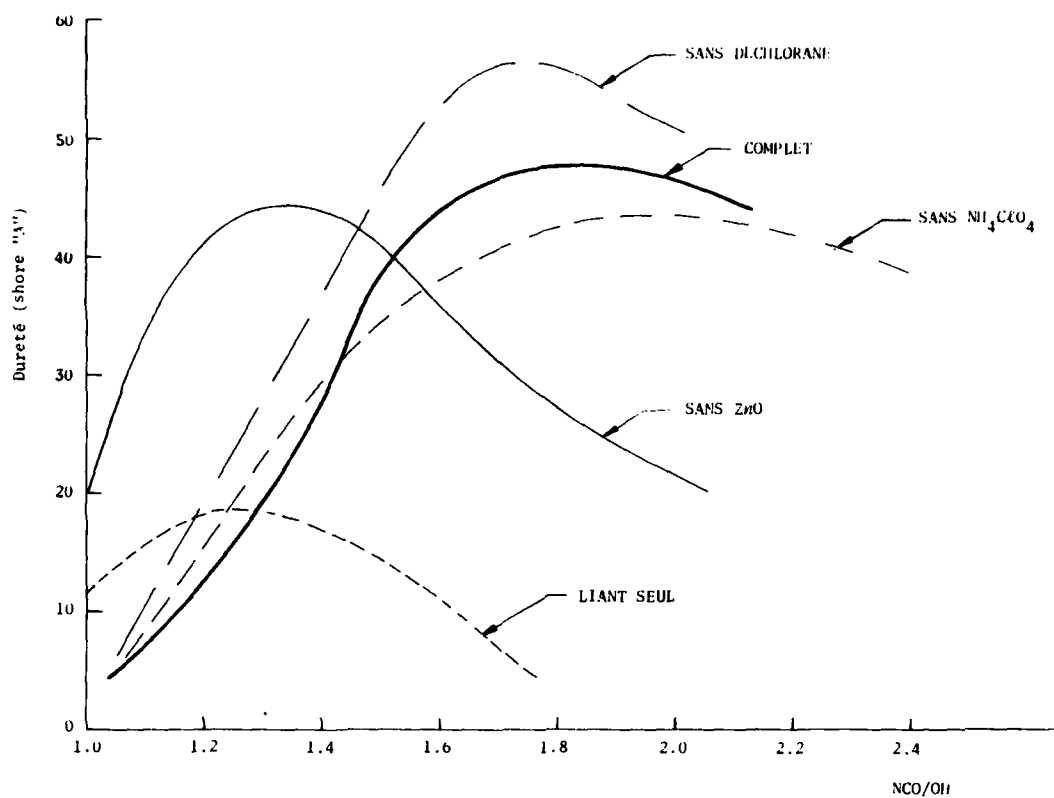


FIGURE 1 - Influence du rapport NCO/OH sur la dureté de différents mélanges après 7 jours à 60°C

3.0 PROCEDE DE MISE EN OEUVRE

3.1 Malaxage, coulée et précuisson

On a fait la mise en oeuvre des compositions en usine-pilote, en utilisant un malaxeur vertical de marque "Atlantic Research" modèle 8CV, et un malaxeur horizontal standard de 5 kg muni d'un agitateur de type "Z". Le malaxeur horizontal n'a été utilisé qu'une seule fois afin de vérifier la possibilité de préparer ces compositions dans ce genre de malaxeur standard dans l'industrie. La première étape de fabrication consiste à mélanger les divers ingrédients, à 60°C, de la façon suivante: on introduit le prépolymère (R-45M) et le déchlorane et on les mélange pendant 10 minutes; on ajoute ensuite l'oxyde de zinc et on mélange durant 10 minutes; après on ajoute la moitié du perchlorate d'ammonium, on le disperse pendant 5 min puis on ajoute l'autre moitié qu'on disperse pendant 5 min puis 15 min sous vide. On ajoute ensuite le DDI que l'on disperse pendant 5 min puis 15 min sous vide. Par la suite, la composition est coulée par gravité dans des sacs en polyéthylène scellés et mis à plat de façon à ce que la composition forme un gâteau de 1 cm x 20 cm x 25 cm environ; on empile ainsi plusieurs sacs dans une étuve maintenue à 50°C et on les y laisse habituellement 24 h, soit jusqu'à ce que la composition ait atteint une dureté "Shore A" de 20 environ. Dès lors, elle est prête à être mise en feuilles.

3.2 Mise en feuilles

Lorsqu'on a obtenu la dureté désirée, on retire les gâteaux des sacs et on procède à la mise en feuilles (fig. 2). On utilise un lami-noir muni de deux rouleaux de 15 cm de diamètre sur 25 cm de longueur tournant à 8 r/min dont on ajuste l'écartement selon l'épaisseur de la feuille désirée. Une seule passe n'étant généralement pas suffisante pour obtenir une feuille régulière, il est préférable d'en faire 2 ou 3. Dans le cas d'une épaisseur de 2.5 mm, la feuille finale mesure environ 100 cm sur 25 cm. Les compositions dont il est question ici possèdent une dureté de l'ordre de 70 "Shore A" après vulcanisation complète.

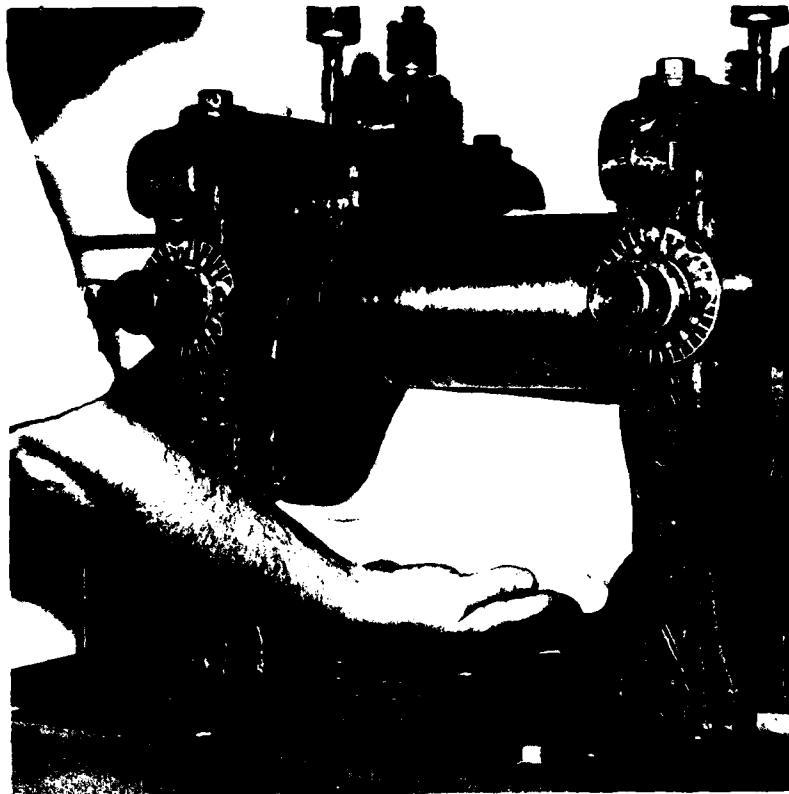


FIGURE 2 - Mise en feuilles

Toutefois, la mise en feuilles doit être faite lorsque la vulcanisation viscoélastique n'est que partielle; à ce moment, le matériau est facilement déformable et la déformation sera permanente (on a un matériau plastique plutôt qu'élastique). De plus, le matériau possède encore des groupements n'ayant pas réagi qui donnent à la feuille des propriétés adhésives. On pourra donc la fixer à un autre corps et la vulcanisation finale aura pour effet de stabiliser cette adhésion et de la rendre permanente.

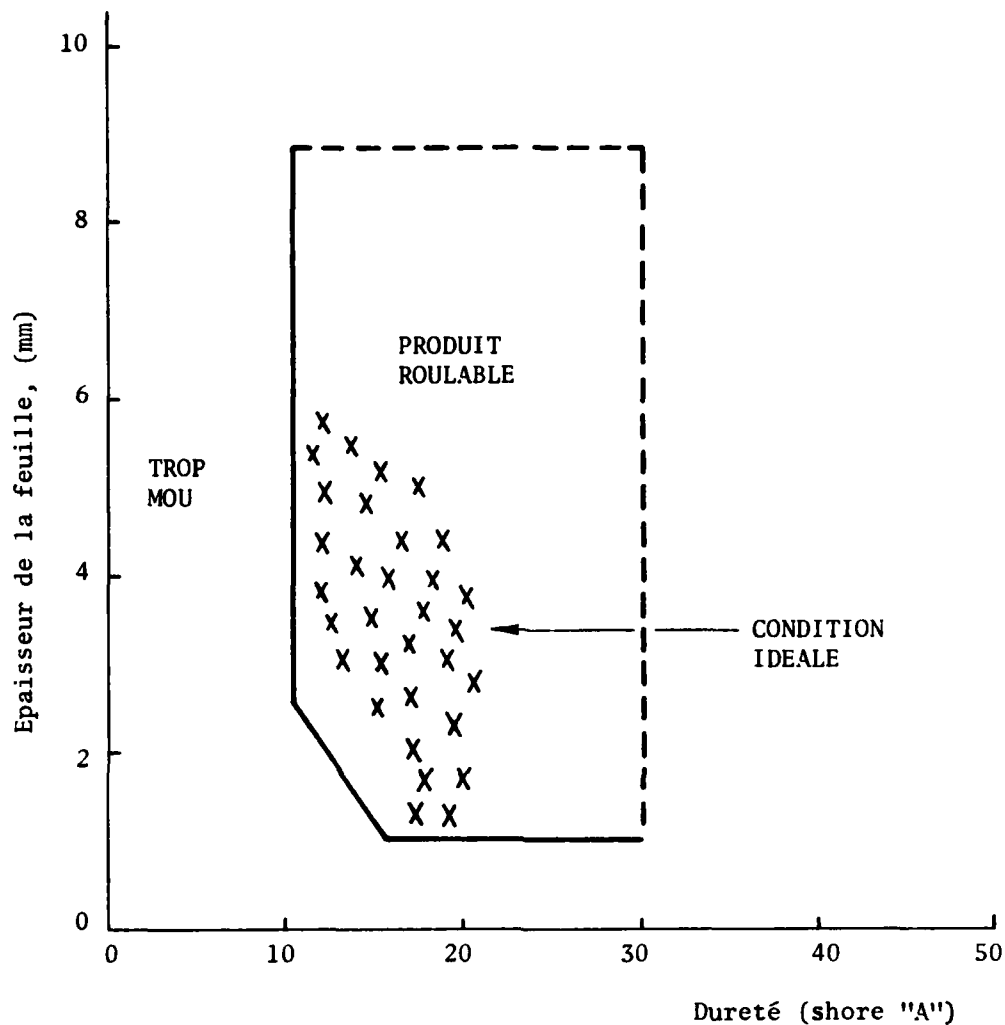


FIGURE 3 - Conditions requises pour le laminage

L'épaisseur de la feuille qu'on peut produire dépend, jusqu'à un certain point, de la dureté de la composition. La fig. 3 illustre les conditions dans lesquelles on doit faire la mise en feuilles; la dureté doit être entre 10 et 30. Au-dessus de 30, la cuisson est trop avancée et la feuille a tendance à se fissurer et à se déformer; elle manque d'adhérence.

L'épaisseur minimum qui peut être obtenue avec ces compositions est de 1.0 mm; pour des épaisseurs réduites (fig. 3), on doit utiliser de préférence des compositions plus cuites alors que pour des feuilles plus épaisses, on préférera faire le laminage lorsque la dureté est moins élevée. Toutefois, une dureté de 18 à 20 se prête à toutes les épaisseurs. L'épaisseur maximale des feuilles que nous avons produites était de 9.5 mm.

3.3 Utilisation des feuilles

Après le laminage, les feuilles doivent être taillées, mises en place et vulcanisées. L'ordre de ces opérations dépendra de l'utilisation visée. Si on veut simplement réaliser un enroulement avec un matériau non adhésif, on fera la vulcanisation immédiatement après le laminage. On place donc les feuilles dans une étuve à 60°C en ayant soin de les séparer avec une pellicule de polyéthylène. On les conserve ainsi pendant environ 5 jours après quoi on aura une feuille complètement vulcanisée.

Si, par contre, on veut profiter des propriétés adhésives pour fixer la feuille sur un support, comme par exemple un carton, il faut le faire au moment du laminage, avant qu'elle ne soit complètement vulcanisée. Pour assurer une bonne adhésion entre le support et la composition, on empile les plaques en les séparant avec un film de polyéthylène. Le tout peut être surmonté d'un poids afin d'assurer une pression raisonnable sur les plaques supérieures. Après 5 jours, à 60°C, la cuisson est pratiquement complétée et l'adhésion est permanente.

NON CLASSIFIE

9

TABLEAU I

PROPRIETES MECANQUES DU MELANGE PY-247

Echantillon	Vieillissement		σ_m kPa	ϵ_m cm/cm	M kPa	Shore A dureté
	Temp.	Durée				
PY-247 recouvert de polyéthylène sur 1 côté	1	0 jours	667	0.187	26318	60-61
	2	14 "	664	0.189	29033	
	3	28 "	712	0.205	33264	
	4	70 "	711	0.200	26889	
	5	6 mois	679	0.207	11971	
	6	6 mois	612	0.203	11442	60
	7	24 "	467	0.233	7790	
PY-247 recouvert de polyéthylène sur 2 côtés	8	0 jours	726	0.262	30242	70
	9	14 "	767	0.254	32635	
	10	28 "	801	0.252	37273	
	11	70 "	846	1.186	48025	
	12	6 mois	743	0.221	17783	
	13	6 mois	727	0.216	15799	70
	14	24 mois	602	0.275	14860	

NOTE: Essais réalisés à la température de la pièce

4.0 PROPRIETES MECANIQUES

Le tableau I contient des propriétés mécaniques du mélange PY-247 étudié sur l'appareil Instron, à un taux d'élongation de 1.26 cm/min et à la température de la pièce. On a utilisé des lamelles de 2.5 cm x 10 cm x 0.3 cm d'épaisseur dont la longueur effective était de 2.4 cm. On notera que toutes les valeurs sont pour des essais effectués dans le sens du laminage; toutefois, vu l'absence de fibres dans ce matériau, nous n'avons pas remarqué de différence sensible pour des échantillons pris dans l'autre sens (réf. 1). On a recouvert une surface des échantillons 1 à 7 avec une feuille de polyéthylène, l'autre surface étant exposée à l'air; dans le cas des échantillons 8 à 14, les deux côtés étaient recouverts de polyéthylène afin de les isoler de l'air ambiant. Les pellicules de polyéthylène ont été enlevées avant de faire les essais.

De façon générale, les échantillons complètement isolés par le polyéthylène présentent des propriétés légèrement supérieures à ceux qui avaient un côté exposé à l'air. On note aussi dans chaque série, que la force des échantillons atteint son maximum après environ 2 mois de vieillissement à 60°C, mais qu'après 6 mois, elle revient à sa valeur initiale; cependant, après 24 mois à 22.8°C, on constate une légère baisse. L'élongation reste assez stable dans tous les cas; la variation maximale est de 20%. Ceci est un point important car, même si l'élasticité de ces compositions n'est que de 20 à 25%, le matériau conserve sa flexibilité après une période prolongée de vieillissement; il n'y a donc pas de risques de fissures. Le module est relativement stable au début du vieillissement mais, après 70 jours, on remarque des variations appréciables. Il faut noter qu'après 6 mois de vieillissement, la température de stockage ne semble pas affecter les résultats. Il n'y a en effet, pratiquement pas de différence entre les échantillons 5 et 6, et les échantillons 12 et 13; pourtant, les échantillons 5 et 12 ont été vieillies à 60°C, tandis que les échantillons 6 et 13 ont été conservés à

22.8°C. Cette similitude, qu'on ne devrait normalement pas retrouver (un séjour de 6 mois à 60°C représente un vieillissement beaucoup plus long qu'à 22.8°C), peut être attribuée à l'humidité qui est plus élevée à 22.8°C. Les échantillons à cette dernière température ont donc été plus exposés à l'humidité, ce qui peut être la cause d'un "vieillissement" équivalent. Après 24 mois, la même hypothèse peut être avancée pour la détérioration des propriétés. Cette hypothèse est renforcée par la détérioration plus prononcée des échantillons de la série 1 à 7 qui ne sont protégés par du polyéthylène que sur un côté. Afin d'assurer une durée de vie maximale, ces compositions devraient donc être protégées le mieux possible contre l'humidité.

5.0 MISE EN FEUILLES DE COMPOSITIONS DE COULEUR

On a expérimenté avec succès le procédé de mise en feuilles sur des compositions de différentes couleurs. Ces compositions, également de type composites coulables à base de liant polybutadiénique, contenaient environ 38, 32, 8, 2, et 20 parties en poids de colorant, $KClO_3$ lactose, bicarbonate de sodium et liant. Les essais ont démontré que le procédé peut être appliqué avantageusement à ces compositions avec la seule différence que l'épaisseur minimale de la feuille est limitée à environ 2 mm en raison de la présence du colorant qui est utilisé sous forme de granules.

6.0 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Cette étude a démontré qu'il est possible de préparer des compositions fumigènes composites sous forme de feuilles flexibles d'épaisseur uniforme, partiellement vulcanisées et ayant des propriétés adhésives permettant de les fixer sur un support avant de faire la vulcanisation complète. Il est aussi possible de produire des feuilles complètement vulcanisées, ce qui contribue à élargir les applications possibles d'un tel produit en raison de sa flexibilité. Malgré que ces compositions supportent bien le vieillissement sans perdre leurs propriétés, les travaux ont été discontinués et ne seront pas poursuivis avec le déchlorane à cause des dangers qu'il comporte pour la santé et l'environnement (réf. 2). Toutefois, ce procédé de mise en feuilles peut évidemment être utilisé avec d'autres compositions pourvu que ces dernières répondent aux conditions requises pour le laminage. Il y a cependant des applications où des procédés différents mériteraient d'être mis à l'essai. Ainsi, lorsqu'on a besoin de pièces de dimensions réduites ayant une surface plane et une surface ondulée, le moulage nous semblerait avantageux. De même, pour la fabrication de plaques (composition fixée sur un support) de dimensions réduites, la composition pourrait être étendue directement sur son support pendant qu'elle est coulable.

Le choix entre le laminage et le moulage simple sera donc déterminé par les coûts de l'équipement et de la production suivant la forme, la dimension, la complexité et la quantité des pièces qui devront être produites.

7.0 REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient M. J.P. Verret qui a réalisé de nombreux essais sur l'appareil Instron afin de déterminer les propriétés mécaniques.

NON CLASSIFIE

13

8.0 REFERENCES

1. Ratté, J. and Bigras, J., "Development of Roll-Formed Type B (RF/B) Insulants for Rocket Motors", DREV Report 607/69, December 1969, UNCLASSIFIED

2. Mirex in Canada.

A report of The Task Force on Mirex, April 1, 1977, to the environmental Contaminants Committee of Fisheries and Environment Canada and Health and Welfare Canada. Canada/FE/TR-77/1. UNCLASSIFIED

CRDV R-4149/79 (NON CLASSIFIE)

Bureau - Recherche et Développement, MDN, Canada.
CRDV, C.P. 880, Courcellette, Qué. G0A 1R0

"Compositions fumigènes en feuilles"
par G. Couture et A. Roy

On a mis au point une composition pyrotechnique sous forme de feuilles flexibles et minces. Cette composition, de type composite à base de liant polymérique et produisant une fumée blanche, offre l'avantage d'être auto-adhésive lorsqu'elle n'est que partiellement vulcanisée, tout en demeurant flexible après vulcanisation complète. On décrit quelques formulations, leur mise en oeuvre, les propriétés mécaniques des feuilles de même que leur comportement au vieillissement. (NC)

CRDV R-4149/79 (NON CLASSIFIE)

Bureau - Recherche et Développement, MDN, Canada.
CRDV, C.P. 880, Courcellette, Qué. G0A 1R0

"Compositions fumigènes en feuilles"
par G. Couture et A. Roy

On a mis au point une composition pyrotechnique sous forme de feuilles flexibles et minces. Cette composition, de type composite à base de liant polymérique et produisant une fumée blanche, offre l'avantage d'être auto-adhésive lorsqu'elle n'est que partiellement vulcanisée, tout en demeurant flexible après vulcanisation complète. On décrit quelques formulations, leur mise en oeuvre, les propriétés mécaniques des feuilles de même que leur comportement au vieillissement. (NC)

CRDV R-4149/79 (NON CLASSIFIE)

Bureau - Recherche et Développement, MDN, Canada.
CRDV, C.P. 880, Courcellette, Qué. G0A 1R0

"Compositions fumigènes en feuilles"
par G. Couture et A. Roy

On a mis au point une composition pyrotechnique sous forme de feuilles flexibles et minces. Cette composition, de type composite à base de liant polymérique et produisant une fumée blanche, offre l'avantage d'être auto-adhésive lorsqu'elle n'est que partiellement vulcanisée, tout en demeurant flexible après vulcanisation complète. On décrit quelques formulations, leur mise en oeuvre, les propriétés mécaniques des feuilles de même que leur comportement au vieillissement. (NC)

DREV R-4149/79 (UNCLASSIFIED)

Research and Development Branch, DND, Canada.
DREV, P.O. Box 880, Courcellette, Que. GOA 1R0

"Sheets of Smoke Composition"
by G. Couture and A. Roy

Thin flexible sheets of pyrotechnic composition have been developed. The polymer-based composite formulation produces a white smoke, is self-adhesive when partly cured and remains flexible when completely cured. Formulations, their processing, the mechanical properties and behavior on aging are discussed. (U)

DREV R-4149/79 (UNCLASSIFIED)

Research and Development Branch, DND, Canada.
DREV, P.O. Box 880, Courcellette, Que. GOA 1R0

"Sheets of Smoke Composition"
by G. Couture and A. Roy

Thin flexible sheets of pyrotechnic composition have been developed. The polymer-based composite formulation produces a white smoke, is self-adhesive when partly cured and remains flexible when completely cured. Formulations, their processing, the mechanical properties and behavior on aging are discussed. (U)

DREV R-4149/79 (UNCLASSIFIED)

Research and Development Branch, DND, Canada.
DREV, P.O. Box 880, Courcellette, Que. GOA 1R0

"Sheets of Smoke Composition"
by G. Couture and A. Roy

Thin flexible sheets of pyrotechnic composition have been developed. The polymer-based composite formulation produces a white smoke, is self-adhesive when partly cured and remains flexible when completely cured. Formulations, their processing, the mechanical properties and behavior on aging are discussed. (U)